

ФИЗИКО-ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 541.8+541.45+547.633.6

СОГЛАСОВАННОСТЬ ШКАЛ КИСЛОТНОСТИ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКИМ И ИНДИКАТОРНЫМ МЕТОДАМИ В ВОДНОМ БУТАНОЛЕ-1

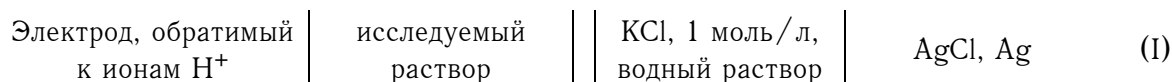
© 2000 О.Н.Тычина, Т.А.Бережная, В.И.Бороденко, Н.О.Мчедлов-Петросян

Сопоставлены значения величин pK_a органических кислот (салициловой, уксусной, диэтилбарбитуровой), полученные потенциометрическим и индикаторным методами в системе вода-бутанол-1 с массовой долей спирта 82%. В этом смешанном растворителе наблюдается значительное изменение относительной силы уксусной и бензойной кислот по сравнению с водой.

Введение

Смеси воды с бутанолом-1 практически не исследованы с точки зрения их влияния на кислотно-основные равновесия. Одной из возможных причин может быть ограниченная смешиваемость воды с этим спиртом. Поэтому в качестве исследуемой смеси нами была выбрана водно-спиртовая смесь вблизи границы расслоения с массовой долей бутанола-1 82% (равновесная фаза спиртового слоя в условиях расслоения при 25°C содержит 79.73% бутанола-1 [1]). Ранее в этом смешанном растворителе мы исследовали протолитические равновесия серии красителей, ионизирующихся в широком интервале кислотности [2,3].

Для проведения корректного исследования подобных систем и сопоставления результатов со значениями pK_a в воде необходимо надежно контролировать значения $pa_{H^+}^*$ (то есть pH, стандартизованные к бесконечному разбавлению в данном растворителе). Поэтому нами были разработаны образцовые буферные растворы, которые далее применяли для градуировки цепи с переносом типа (I):



Эту цепь использовали затем для определения значений $pa_{H^+}^*$ рабочих буферных смесей с постоянной ионной силой, в которых измеряли электронные спектры поглощения индикаторных красителей.

Значения $pa_{H^+}^*$ буферных растворов позволяют рассчитать термодинамические значения pK_a соответствующих кислот. С другой стороны, проведенные нами спектрофотометрические измерения позволяют определить значения pK_a различных буферных кислот индикаторным методом и сопоставить их между собой.

Настоящая работа посвящена сопоставлению данных о кислотности ($pa_{H^+}^*$, pK_a), полученных потенциометрическим и индикаторным методами. В качестве индикаторов использованы сульфоталеины ($HV^- \rightleftharpoons V^{2-} + H^+$).

Экспериментальная часть

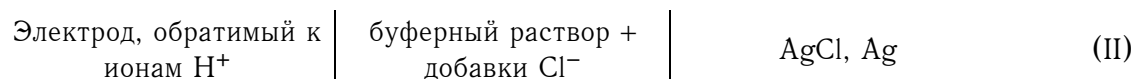
Бутанол-1 очищали по известной методике [4]. Салициловую кислоту очищали перекристаллизацией. Фенол перегоняли с воздушным холодильником. Препараты красителей бромфенолового синего (БФС), бромкрезолового пурпурового (БКП) и фенолового красного (ФК) использовали без дополнительной очистки. Косвенным подтверждением инди-

видуальности и чистоты использованных красителей являлось согласие результатов спектрофотометрических исследований (длины волны в максимуме поглощения и значения pK_a в водном растворе) с литературными данными [5].

Рабочие растворы для измерения оптической плотности готовили объемным разбавлением с использованием бескарбонатного раствора гидроксида натрия. При приготовлении растворов, в которых весь краситель находится в щелочной форме, применяли добавки водного раствора аммиака (≈ 17 моль/л). Поглощение измеряли на спектрофотометре СФ-46 при 25 °С в области длин волн вблизи максимума поглощения формы B^{2-} . Специальные проверки при высоких концентрациях индикаторов показали, что поглощение формы HB^- в использованной спектральной области во всех случаях пренебрежимо мало.

Результаты и обсуждение

Значения величин $pa_{H^+}^*$ образцовых буферных растворов определены тремя различными методами: методом Национального Бюро Стандартов США, основанном на измерении ЭДС цепи без переноса типа (II), и методом с использованием водных стандартных буферных растворов и методом Комаря, которые основаны на измерении ЭДС цепи с переносом типа (I).



Основы методов подробно изложены ранее [6], а результаты, полученные для исследуемой смеси, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Кислотность буферных растворов в системе вода–бутанол-1 с массовой долей спирта 82% (шкала моль/кг)

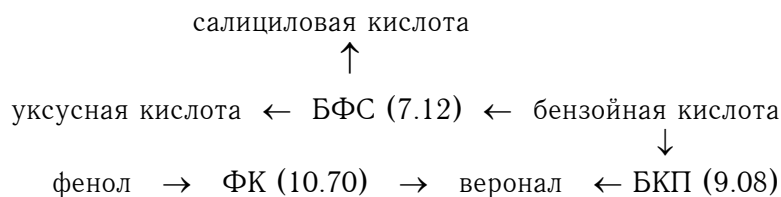
Состав буферного раствора, моль/кг		$pa_{H^+}^*$		
		метод НБС США, ± 0.05	метод водн. станд., ± 0.14	метод Комаря, ± 0.10
Пикриновая кислота	0.01	2.49	2.33	2.59
Пикрат лития	0.01			
Салициловая кислота	0.015	5.49	5.55	5.59
Салицилат натрия	0.015			
Бифталат калия	0.01	6.24	6.31	6.35
Бензойная кислота	0.01	7.06	7.04	7.17
Бензоат лития	0.01			
Фенол	0.02	12.15	—	—
Гидроксид лития	0.01			

Указанные в таблице доверительные интервалы (при $\alpha = 0.95$, $n = 4$) характеризуют воспроизводимость величин кислотности, полученных с учетом определенных внутермодинамических допущений каждого из методов.

Метод НБС США не содержит неопределенностей, связанных с наличием диффузионного потенциала, поэтому результаты, полученные именно этим методом, использовали для дальнейших расчетов.

Наличие надежных значений $pa_{H^+}^*$ буферных растворов в рассматриваемой смеси позволило определить значения pK_a перечисленных буферных и некоторых других неокра-

шенных кислот также и методом “последовательных перекрываний” с применением ряда красителей. При этом использовали следующую схему (в скобках приведены значения pK_a красителей (± 0.02) в исследуемой смеси в шкале концентраций моль/л):



В качестве реперной точки выбрано значение pK_a бензойной кислоты, равное 7.42, полученное из $pa_{H^+}^*$ буферного раствора.

Разность значений pK_a бензойной и салициловой кислот в исследуемой смеси оценивали, исходя из значений индикаторного отношения в растворах указанных кислот с БФС при одинаковой ионной силе по соотношению:

$$\begin{aligned}
 \Delta = pK_{(HA)_I} - pK_{(HA)_{II}} = & \lg \frac{D_B - D_{II}}{D_{II}} - \lg \frac{C_{(HA)_{II}} - C_{NaOH}}{C_{NaOH}} - \\
 & - \lg \frac{D_B - D_I}{D_I} - \lg \frac{C_{(HA)_I} - C_{NaOH}}{C_{NaOH}}
 \end{aligned} \quad (1)$$

где $(HA)_I$ и $(HA)_{II}$ – буферные кислоты; D_B – оптическая плотность формы B^{2-} ; D – оптическая плотность рабочего раствора; C – аналитические концентрации компонентов, моль/л.

В тех случаях, когда значения ионной силы различались, вносили соответствующие поправки на величину коэффициентов активности, используя второе приближение Дебая-Хюккеля, при этом параметр a принимали равным 5 Å.

В случае бензойной и салициловой кислот величина Δ составляет 1.56. Следовательно, pK_a салициловой кислоты принимает значение 5.86, что хорошо совпадает со значением, полученным из $pa_{H^+}^*$ буферного раствора (5.89).

Процедура, применяемая в случае уксусной кислоты, аналогична вышеописанной.

Разность значений pK_a веронала и бензойной кислоты определяли в буферных растворах этих кислот с красителем БКП. Полученное значение Δ в этом случае равно 2.51. Отсюда, значение pK_a веронала найдено равным 9.93. С другой стороны, значение pK_a этой кислоты оценили через значение pK_a красителя ФК. Последнее было определено из измерений оптической плотности этого красителя в фенолятных буферных растворах. При этом значение pK_a фенола приняли равным 12.51 (рассчитано из значения $pa_{H^+}^*$ образцового буферного раствора). Отсюда pK_a (ФК) = 10.74; Δ = 0.42. Следовательно, для веронала pK_a = 10.32. Таким образом, оценки значений pK диэтилбарбитуровой кислоты индикаторным методом с ФК и БКП отличаются на 0.4 единицы. Интересно отметить, что даже еще большее различие в значениях pK_a этой кислоты, найденных ин-

дикаторным методом с использованием БКП (значение pK_a которого определено в бензоатных буферных растворах) и рассчитанного из значения $pa_{H^+}^*$ (найденного методом НБС США) наблюдается в абсолютном этиловом спирте: 13.1 и 13.7 по данным Кольтгоффа [7] и Бейтса [8], соответственно.

Возможно, причины указанных расхождений кроются в особенностях поведения БКП в буферных растворах. С другой стороны, нельзя полностью исключить возможность протекания реакций так называемого "гомосопряжения" в буферных растворах, приводящих к образованию частиц HA_2^- , например, в случае веронала. Однако потенциометрические измерения значений $pa_{H^+}^*$ верональных буферных растворов различного состава, проведенные нами, не дают объективных оснований для таких предположений. То же можно сказать и о многочисленных измерениях $pa_{H^+}^*$ бензоатных буферных растворов.

С учетом этих обстоятельств мы отдаем предпочтение значению pK_a веронала в исследуемой смеси, равному 10.32. Кроме того, используя имеющиеся значения ЭДС цепи с переносом типа (I) во всех рабочих верональных буферных растворах, получили дополнительную оценку этой величины, равную 10.38. Поэтому наиболее достоверным значением pK_a веронала считаем 10.35.

Таблица 2. Величины pK_a кислот в системе вода-бутанол-1 при массовой доле спирта 82% (шкала моль/л; погрешность ± 0.05)

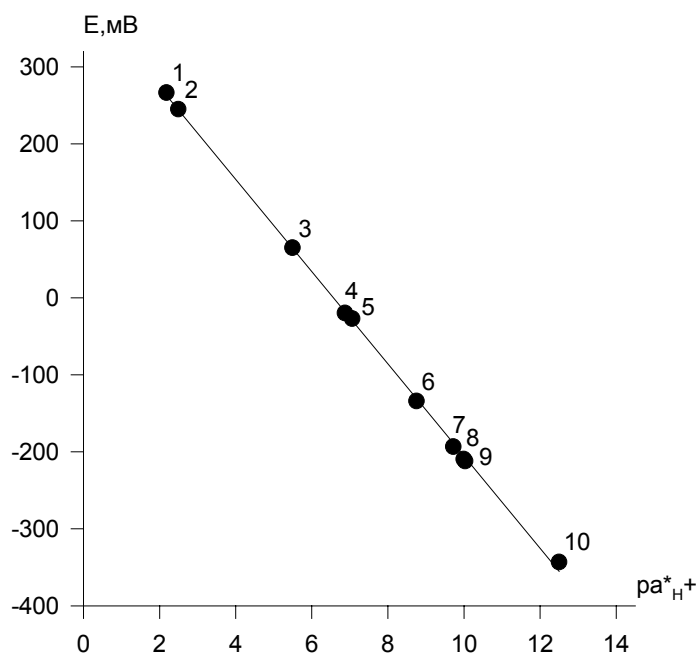
Кислота	pK_a (потенциометрический метод)	pK_a (индикаторный метод)
Пикриновая	2.23	—
Салициловая	5.89	5.86
Уксусная	(7.22)	7.36
Бензойная	7.42	—
Диэтилбарбитуровая (веронал)	(10.38)	10.32
Фенол	12.51	—

В скобках приведены значения, оцененные из данных по ЭДС в цепях с переносом типа (I) с использованием калибровочной кривой $E = f(pa_{H^+}^*)$, представленной на рисунке 1.

Как видно из результатов таблицы 2, в данной исследуемой водно-спиртовой смеси значение pK_a уксусной кислоты несколько меньше, чем pK_a бензойной кислоты, чего не наблюдалось в других спиртовых и водно-спиртовых растворителях. Интересно, что такая картина наблюдается в системе вода - тетрагидрофуран [9]. Таким образом, ΔpK_a двух кислот (уксусной – бензойной) изменяется от 0.56 в воде до (–0.06) в исследуемой водно-спиртовой смеси. Еще более интересен тот факт, что в абсолютном бутиловом спирте эта величина ΔpK_a опять становится положительной и равной 0.1[3]. Наиболее вероятной причиной обнаруженного факта может быть эффект избирательной сольватации.

Рис.1. Зависимость ЭДС цепи

(I) от $p\alpha_{H^+}^*$ в системе с массовой долей бутанола-1 82%: 1 – раствор хлорной кислоты (0.014m $HClO_4$); 2 – пикратный буфер (0.02m HPi , 0.01m $LiOH$); 3 – салицилатный буфер (0.015m $HSal$, 0.015m $NaSal$); 4 – ацетатный буфер (0.02m HAc , 0.01m $LiOH$); 5 – бензоатный буфер (0.01m HBz , 0.01m $LiBz$); 6-9 – верональные буферы (0.249m $HVer$, 0.124m $LiOH$; 0.033m $HVer$, 0.016m $LiOH$; 0.024m $HVer$, 0.012m $LiOH$; 0.02m $HVer$, 0.01m $LiOH$, соответственно); 10 – фенолятный буфер (0.02m $PhOH$, 0.01m $LiOH$).



Литература

1. Справочник по растворимости. / Под ред. В.Б. Когана. 1963. Т.1. С.405.
2. Mchedlov-Petrossyan N.O., Tychina O.N., Berezhnaya T.A., Alekseeva V.I., Savvina L.P. Dyes and Pigments. 1999. V.43. P.33-46.
3. Тычина О.М. Автореф. дис...канд. хім. наук. Харків. 2000. 20 с.
4. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во ин. лит, 1958. 518 с.
5. Индикаторы / Под ред. Э. Бишоп. М.: Мир, 1976. Т.1. 496 с.
6. Тычина О.Н., Бережная Т.А., Уварова О.Н., Александров В.В. Вісник ХДУ. 1997. Хім. науки. №1. С.156-163.
7. Guss L.S., Kolthoff I.M. J. Amer. Chem. Soc. 1940. V.62. №2. P.249-251.
8. Bates R.G. Electroanalytical Chem. and Interfacial Electrochem. 1971. V.29. №1. P.1-19.
9. Muinasmaa U., Rafols C., Bosch E., Roses M. Anal. Chim. Acta. 1997. V.340. P.133-141.

Поступила в редакцию 24 мая 2000 г

Kharkov University Bulletin. 2000. No. 477. Chemical Series. Issue 5(28). O.N.Tychina, T.A.Berezhnaya, V.I.Borodenko, N.O.Mchedlov-Petrossyan. Agreement between the acidity scales obtained by potentiometric and indicator methods in the mixed solvent water-butanol-1.

The pK_a values of several organic acids in the system water-butanol-1 (mass. fraction of alcohol 82%) have been obtained by potentiometric method. The pK_a values have been compared with those estimated by the indicator method. A considerable change of relative strength of acetic and benzoic acids as compared with water is observed in this mixed solvent.